

204-292

AU 112 47311

JA 0134702  
NOV 1973

F3

ORIGINAL

105038/06	E36 J03	KOGY 14.07.75 (31-A) J(3-B).	125
IND RES INST OF JAPAN (TOKE)		*JS 3134-792	
14.07.75-JA-085976 (21.11.78) C25b-01/04			
Hydrogen generation appts. - comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water			
<p>Full Patentees: Ind. Res. Inst. of Japan; Tokyo Kagaku Seiki KK.</p> <p>Appts. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolysing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for <math>H_2</math> at one end, and a tubular anode with an entrance for <math>H_2</math> at one end, and an exit for excess <math>H_2</math> at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main component.</p> <p>When water is electrolysed in this appts. an excess of ordinary <math>H_2</math> w.r.t. <math>H_2</math> produced cathode is introduced from the entrance for <math>H_2</math> and reacted with <math>O_2</math> which is produced from the water. The excess <math>H_2</math> is then let out through the exit for excess <math>H_2</math>.</p> <p>The amt. of the <math>H_2</math> produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis.</p> <p>(50055)</p>			
			JS 3134792

both electrodes  
are of Pd

COPY

日本国特許庁

特許出願公開

公開特許公報

昭53-134792

出願人  
C 25 B 1 01

識別記号

日本分類  
14 C 111  
11 C 2

特許整理番号  
7059-41  
7059-41

公開 昭和53年(1978)11月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

三鷹市北野2-5-7

特 願 昭50-85976

出 願 人 財団法人工業開発研究所

出 願 昭50(1975)7月14日

同 東京都中央区新川2の1の7

発 明 者 田村孝彦

東京科学機械株式会社

三鷹市北野2-5-7

代 理 人 弁理士 砂川五郎 外1名

出 願 人 田村孝彦

明 細 書

水素の発生装置

1. 発明の名称

超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

2. 特許請求の範囲

(1) ベラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状容器と、ベラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状容器との対置を使用して水を電解し、その際容器内で発生した水素の量より常に過剰の水素を前記水素導入口から導出し、過剰の水素を水素放出口から放出することを特徴とする超高純度加圧水素の発生方法。

(2) ベラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状容器と、ベラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状容器とが電解槽内に設置されていることを特徴とする超高純度加

3. 発明の詳細な説明

本発明は水を電解することにより、任意の場所で必要の圧力、かつの量の超高純度水素を発生せしめる方法及び発生装置に関する。

超高純度水素は、ガスクロマトグラフィードにけるキャリアーガスとして、超高純度抽出として用途の広い水素を供給する及び水素イオン導出の水素酸、及び他種による超高純度ガス除去法において不純物ガスを除去するため水素酸として広範な用途を有している。

従来、このような用途に使用する少量の超高純度水素ガスとしては主として通常の電解法によつて得られた不純物ガスを交換する水素ガスを精製装置を経て供給し、使用に供して圧力調整を伴って使用する方法により得られたものが用いられていた。しかしながらその純度は99.9999%程度であり、純度は使用目的によつては不足するものがある。

その上その器は重くて、大きい器を取扱わねばならないという欠点があるばかりでなく、不純の水素ガス漏れによる爆発の危険も避けられなかつた。

使用場所での高圧の水を溶解する方法は水に溶解している酸素、窒素、水素ガスが水素ガス中に混入しているから上記使用目的に適した高圧の水を得るためには適しない（以下通称水素ガスと略す）。

更に、パラジウム合金膜が高圧で水素ガスのみを選択的に通過させ、他の気体物質はほとんど完全に通過させることがないという特性を利用して、従来公知の方法で得られる不純物を含有する水素ガスを圧縮して加圧（通常5〜10気圧）した後、この膜を通過させる方法も提案されている。この方法によれば、ほとんど高純度の水素ガス（プアプナイン以上）を安易な操作で得ることができ、原料として使用する通称水素ガス系の圧力より高い圧力の純

(3)

度のものである水素は閉鎖系全体から管外に漏れ、その漏れ電解液より発生した酸素と反応して水になり、水の沸点よりおおよそ高圧かつ高純度の電解液に溶解水を補給するという出給を免れる必要がない。

しかしながら、この方法は水素ガスが消費されることのない結晶膜クロマトグラフ分析では適用できない。即ち水素ガスを消費する場合は、水素発生装置で使用するための水素として水素ガスを使用する場合は、結晶膜より発生した水素も反応して、水を補給しなければならず、しかもその補給は時々・刻々必要としないといけないのである。ところで結晶膜電解槽への水の補給は爆発の危険があるのみならず電解の水を水素ガスの使用量に応じて自動的に注入すること可能ならしめるような特殊ポンプが必要となる。しかしながら、このような特殊ポンプは現在、未だ開発されていない。従って、水素発生装置の用途へのこの方法の適用は本発明の主題もなくして行っていない。

(5)

特開昭53-134792(2)

ガス系を生成させることは出来ない。それ故に高圧水素を加圧するための圧縮機を必要とするから、装置が全体として大型になるばかりでなく、その高圧の水素の使用量を減らすことが出来ず、また爆発の危険も回避できない。

最近、ジェイ・イー・ラブロック

(J. E. Lovelock) 等が、パラジウム合金を主成分とする一層を閉じた管状容器と一層を閉じたパラジウム合金製管状容器とを対峙として使用し、苛性カリ及び水酸化ナトリウム等に少量の水を混入した液を電解液とした高圧の電解槽（160〜250℃）を使用して水を溶解し、管状容器の内腔に発生した水素ガスを結晶膜クロマトグラフ分析用のキャリアーガスとして使用したのち使用後の水素ガスを管外に排出することなしに前記管状容器に導く方法を提案している（アナリティカル・ケミストリー (Anal. Chem.) 42巻10号、1970年8月、969頁参照）。この方法では、電解液に比例した量の結晶膜ガスが得られる。そして適

(4)

のである。

本発明者はこうして水素を消費しながら簡単なかつ安全に結晶膜電解槽で水素を発生せしめる方法を研究するにつれ、研究を重ねた結果、その高圧の水素ガスの消費量に応じて、それより過剰の水素ガスをパラジウム電極を用いる電解槽の隔壁に導入し、過剰分を系外に放出させることにより、簡単なかつ安全に、コンパクトな装置で結晶膜電解槽で水素を発生させることができ、しかも電極電位を制御するだけで、過剰の水素を自動的に発生せしめることを見出した。

即ち、本発明の水素発生装置は、パラジウム合金を主成分とし一層の水素透過口を有する管状容器と、パラジウム合金を主成分とし、一層の水素導入口、隔壁に過剰水素放出口を有する管状容器とが電解槽内に設置されていることを特徴とする。

本発明方法は、この水素発生装置を使用して水を電解し、過剰量の水素を発生せしめると

(6)

入器の入口から吸入する過富水素ガスは、前  
 述の如く充満された容器の水素ガスでもよいが、  
 直接容器の使用を避ける場合には、常圧常圧  
 での過富の電解圧で発生させた水素ガスを有  
 する水素を使用する。即ち、吸入される水素ガ  
 スは、純粋である必要はなく、水素ガスの純  
 度を低下させるおそれのある物質、例えば水蒸  
 気、酸素等の物質を含まなければよい。実験結果に  
 よれば、酸素、窒素、水素ガス、不活性ガス、  
 水、少量の重炭酸等、過富の水素電極で発生す  
 る水素に混入する不純物は何ら不発明の発生に  
 の阻害作用に有害な影響を及ぼすことがない。  
 また、水素の圧力も経時常圧で充分である。  
 もし吸入される水素ガスが、電解により発

取組の6.を有する。この船は1及び船の2は、  
 船の8に提供されて、電解船3を減し水電解船  
 7内に提供される。電解船3はとて一9に1  
 つて、所望内船の根に提供される。

管に内径2の水管、出入口5に相当の水管ガスを導入すると、その一部は陶磁管材中を流動して、管の全断面から管外に透出し、その炭酸ガスは水と化合して水になったので水中の水を常に一定に保持することかできる。従つて他の方法より水を補充する必要が全くないから船が密閉であるにもかかわらず、酸素の危険が全くない。その上、元王でせう水管ガスは船舶運送法の制約で自由に運送できるので、圧縮はヤシキポンプ等の補助的な使用を必要としないから運送を極めて小形にすることが出来る。また、水管ガスを加圧下で貯する様な用途にもそのまゝ使用できる。即ち例えば外径15mm、内径0.15mm程度のパラジウム管を使用する場合は、内圧10気圧下での運用も可能である。

-477-

不発明の水素発生器に使用する塩酸は、パラジウム白金、例えばパラジウム75%と銀又は金25%の白金から成る合金管であり、塩酸槽中に1列又はそれ以上正確に設置することが出来る。塩酸槽としては、濃塩酸より、例えば水酸化カリウム67.5%、水酸化リチウム10.0%及び水22.5%より成る沈状物を使用する。塩酸は160~250℃の温度で実験する。

次に、改訂版について本見解を詳述する。

第1期及び第2期において、パラジウム金属を主成分とする習状熔体1は、その一端が熔解されており、他端には、扇形純出水素使用装置に水素を供給するための水素送出口を有する。パラジウム金属を主成分とする習状熔体2は、その一端に送出水素の入口を、他端に熔解水素

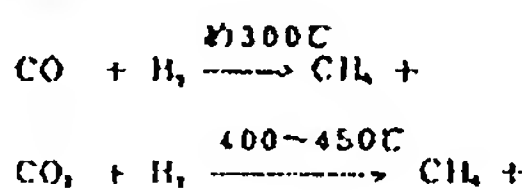
水素は人口より吸入され、呼吸の水素のうち、  
過剰の水素及び不純物は、呼吸水素排出口から  
系外に放出され屋外に逃ぐが、又は水素分が  
多いときは、蓄火燃焼させて無害化することが  
できる。

水を導入口5に導入する過剰水又は、図2第1に示したように、白金塩10及び11並びに塩酸(5~20)の水酸化ナトリウム水溶液)により、過剰の塩酸塩化ナトリウムを使用して発生させるのが、好ましい材料である。ここで発生した過剰の水素を水素導入口より、パラジウム塩値2の水素導入口5に導入しながら、塩酸塩7内で分解を行なう。この場合は、塩酸の過剰塩化ナトリウムを導入口より、白金の反応計(図示せず)により、自動的に過剰水素の材料としての水の供給を行なう。こうしては期間を保持下に、本発明の発生器によつて安全に過剰塩化ナトリウムが得られる。その公知発生器も反応器も使用する必要がないので、装置は全体としても極めてコンパクトなものとなつてゐるのである。従つて任意の使

( 10 )

用能法への持ち運びも容易である。

本発明方法によれば、電解装置を制御するだけで、純粋な水素の量を調節できるので、純粋な水素の自動制御とは無関係に自由自在に他の水素発生装置と併用して利用できるのである。その一例として、第2図の水素発生装置を用いるガスクロマトグラフ装置に接続する場合を示した。本発明方法により発生させた超純度水素は、水素出口4より水素ヘッダー16を経て、サンプラー17で送られ、分析試料と共に分離カラム18に導入される。そして水素発生装置20の前段電極極化カラム19を配置しておくこと、従って水素発生装置では測定できなかったCOやCO<sub>2</sub>が下記の式によりCH<sub>4</sub>に還元されて、測定可能となる。



(11)

て(電解装置に接続する)。明らかに水素は超純度であり、半導体装置に送る際の酸素、窒素、水分等の含有率は百万分の一以下であった。約500時間、毎日の電解装置の(最大4A)で運転したにも、電解装置の電極の上下に変化は認められなかった。

1. 装置の簡単な説明

第1図は、本発明の水素発生装置の一例を示す断面図、第2図は、本発明の水素発生装置の水素発生装置及びガスクロマトグラフと結合する接続例を示す断面図である。

- |            |             |
|------------|-------------|
| 1...電極     | 2...電極      |
| 3...電極     | 4...水素出口    |
| 5...水素入口   | 6...水素出口    |
| 7...電極     | 16...水素ヘッダー |
| 17...サンプラー | 18...分離カラム  |

代田 井上 砂 川 五 郎  
(150-12)

(13)

次に、実施例について本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

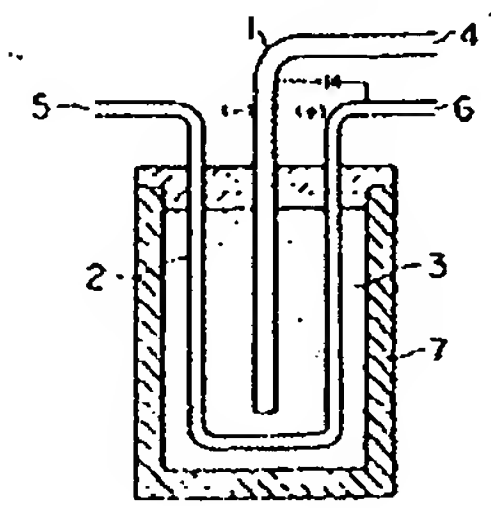
実施例1.

パラジウム75%及び銀25%より成り、一辺が10mmの正方形の外径1.5mm、内径1.2mm、長さ30mmの管を電極とし、両端として、材質、内外径が電極と同一で全長60mmのU字形管を使用した。KOH 6.25g、LiOH 10.0g及び水22.5gより成る電解液を入れたポリ四弗化エチレン製電解槽に、電極と電極との1対を2〜3mmの間隔で、ポリ四弗化エチレン製電解槽に設置した。

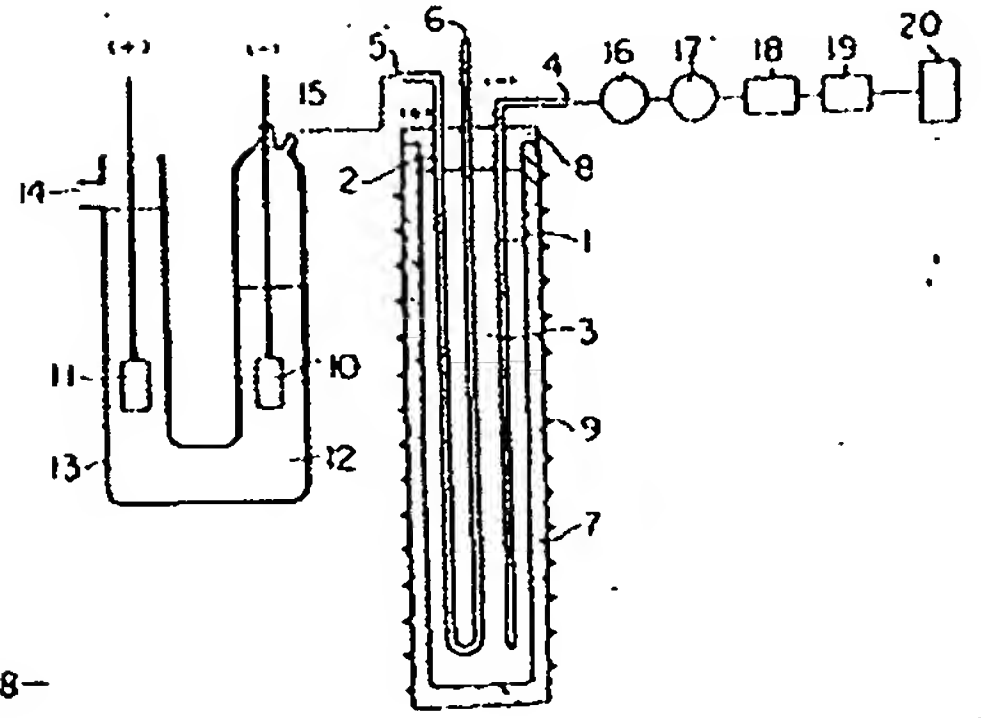
このように構成した水素発生装置を外部のヒーターで加熱して約200℃に保持した。電極の水素入口より、電極管に充填された市販の水素を50ml/分の割合で導入し、その際水素ガスに不純物の影響を減らすため酸素、窒素、酸素及び水素ガスを1〜10%混入して実験を行った。電極管の1人で電極を行なったところ、電極からの7ml/分の割合で水素が発生した。

(12)

第1図



第2図



特 許 補 正 書

昭和30年2月 7日

特許庁長官 片 岡 貞 三 殿

1. 特許の表示 昭和30年特許第134792号

2. 発明の名称

通気式四連水素の発生装置及び発生装置

3. 補正をする者

特許との関係 : 特許代理人

住所 東京都三浦市北町2-3-7

氏名 田 村 孝 雄

4. 代理人

住所 東京都渋谷区神宮前2-2-37-417

電話 (402) 9088

氏名 井村士(6334) 田 村 孝 雄

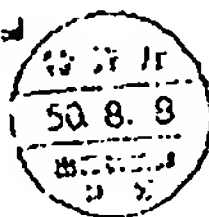
井村士(6403) 田 村 孝 雄

5. 補正命令の日付

日 付

6. 補正の対象

特許書の発明の記載を以下の如く



- 1 -

メタン、水素ガスのピークが記録

され、不明なピークは認められなかつた。

装置の不純水素は、通気式四連水素の発生装置

から出ると、認められた。

7. 補正の内容

1) 明細書13頁6行と7行との間に下記の記述を挿入する。

【実施例2】

実施例1と同じ水素発生装置を使用して、図2に示したように通気式の電解槽及びガスクロマトグラフ装置に結合した。通気式の電解槽13は、5% NaOH水溶液を電解液として使用し、白金電極を設けた。

通気式の電解槽で、電解電流5Aで電解を行い、不純水素ガスの発生速度を5.5ml/分を発生させるように、パラジウム合金電極2に挿入した。

電解槽7内の電解液は、電解電流5Aで電解し、通気式の水素発生速度2.1ml/分を発生させた。この水素ガスをキャリアガスとして、装置の一次化反応及びノゾンを含む試料を分析試料とし、分離カラムとして長さ1mのシリカゲル管を用いて、ガスクロマトグラフを行なつたところ、一次化反応

- 2 -